

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-020692
(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/18
C08F 2/44
C08F 2/48
C08F 32/08
C08J 3/24
C08J 3/28
C08L 45/00
G03F 7/004
G03F 7/038
H01L 21/312
H05K 3/28

(21)Application number : 06-179435

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1994

(72)Inventor : KATAOKA HIDEAKI
YUDA HIDEKO

(54) CYCLIC OLEFIN RESIN COMPOSITION AND ITS CROSS-LINKED SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition, containing a cyclic olefin-based resin having a carboxylic acid derivative residue, a thermal cross-linking agent and a photocross-linking agent and excellent in heat and solvent resistances, low hygroscopicity, electrical insulating properties, adhesion and resolving properties.

CONSTITUTION: This composition contains (A) a cyclic olefin-based resin having a carboxylic acid derivative residue, (B) a thermal cross-linking agent (preferably an aliphatic polyamine such as hexamethylenediamine) and/or a photocross-linking agent (e.g. an aromatic bisazide compound such as 4,4'-diazidochalcone) so as to provide preferably 1-30 pts.wt. component (B) based on 100 pts.wt. component (A). Furthermore, the component (A) is obtained by carrying out the ring opening polymerization of, e.g. 6-methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphthalene, then hydrogenating the resultant polymer, providing a cyclic olefin-based resin and subsequently reacting the prepared resin with maleic anhydride in the presence of a free radical former.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damage caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The annular olefin system resin constituent characterized by containing the annular olefin system resin which has carboxylic-acid derivative mold residue, and (B) heat cross-linking agent and/or a photoinitiator cross linking reagent.

[Claim 2] (B) The heat bridge formation object which changes by carrying out hot forming of the constituent according to claim 1 which contains a heat cross linking agent as a component.

[Claim 3] (B) The optical bridge formation object which constructs a bridge by the exposure of an activity beam of light, and changes the resin constituent according to claim 1 which contains a photoinitiator cross linking reagent as a component.

[Claim 4] The optical bridge formation heat-curing object which constructs a bridge further and changes by heating an optical bridge formation object according to claim 3.

[Claim 5] Cross-linking mold goods which fabricate a resin constituent according to claim 1, and change.

[Claim 6] Bridge formation mold goods which come to construct a bridge in cross-linking mold goods according to claim 5.

[Claim 7] Claim 2 thru/or a bridge formation object, given in three, a hardened material according to claim 4, or the electric insulation components using bridge formation mold goods according to claim 6.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPQ and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. ~~www~~ shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Industrial Application] The invention relates to the resin constituent excellent in thermal resistance, solvent resistance, low hygroscopicity, electric insulation, and definition, and its bridge formation object.

[0002] [Description of the Prior Art] Recently, from thermoplastic annular olefin system resin like the hydrogenation object of the ring-opening polymerization object of an annular olefin system monomer, the addition polymer of an annular olefin system monomer, and the addition polymer of an annular olefin system monomer and ethylene being excellent in the transparency, thermal resistance, low absorptivity, chemical resistance, an electrical property, a mechanical strength, etc., and being excellent also in a moldability and dimensional stability, it is observed noting that in various fields is possible. However, raising thermal resistance, solvent resistance, and a mechanical strength further depending on an application is called for. From this, the method of improving thermal resistance and solvent resistance is learned sulfur bridge formation, and organic peroxide bridge formation, electron ray bridge formation, and by carrying out radiation-induced crosslinking in the thermoplastic annular olefin resin which is already the copolymer of an annular olefin system monomer and ethylene (JP 82-36924A). However, such thermoplastic annular olefin system resin had a problem in the solvent resistance in the part which required stress like a amorphous nature resin, and had the problem that the crack by the solvent etc. could not necessarily be prevented according to bridge formation. Moreover, since annular olefin system resin has said the property, it has attracted attention also as an insulating material. Phenobutenyli is given to this annular olefin system resin, and aromatic series system serrawax compounds (EP No. 140319 official report etc.) and the example which blended the photopolymerization initiator, the sensitizer, the copolymerization monomer, etc. further are known by the ring-opening polymerization object of the norbornane derivative which is a kind of annular olefin system resin as a sensitizer which raised usfuthers more norbornane (JP 81-23815A etc.). However, since the ring-opening polymerization object of those norbornane derivatives essentially had many unsaturated bonds in intramolecular, it had the problem that neither anti-oxidation degradative nature nor thermal resistance was enough.

[0003] On the other hand, although polyimide system resin was used as an interlayer insulation film or a protective coat of electronic parts, this has had a dielectric constant, insulation film absorptivity, etc. and were not what can not necessarily be satisfied by the insulator layer for RF circuits, or a protective coat of electronic parts.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of inquiring wholeheartedly in order to obtain the insulating material which is the basis of this conventional technique and has high anti-oxidation degradation nature and thermal resistance, when the annular olefin resin which has carboxylic-acid derivative residue was used, the inventors persons find out that the insulating material excellent in anti-oxidation degradation nature or thermal resistance is obtained without spoiling high thermal resistance, low hygroscopicity, and an electrical insulating characteristic,

and came to complete this invention.

[0005] [Means for Solving the Problem] The annular olefin system resin which has (A) carboxylic-acid derivative mold residue in this way according to this invention, (B) The annular olefin system resin constituent characterized by containing a heat cross linking agent and/or a photoinitiator cross linking reagent. The electric insulation components using the cross-linking mold goods, which come to fabricate the heat bridge formation object which comes to construct a bridge by heat or light in these or an optical bridge formation object, the optical bridge formation heat-curing object which comes to heat this optical bridge formation object further, and said resin constituents and said bridge formation object, a hardand material, or bridge formation mold goods are offered.

[0006] Below, this invention is explained in detail.

(A) That (heat/croth-acid/epoxide residue) the carbonyl group, the ester group, and the carboxylic group between intramolecular or a molecule specifically carried out [that etc.] dehydration condensation is illustrated, and the carboxylic-acid derivative mold residue is an example with desirable aster group, acid-anhydride residue, ester, especially, The annular olefin resin (it may be hereafter called resin (A)) which has the carboxylic-acid derivative mold residue in this invention is annular olefin resin which has the above carboxylic-acid derivative mold residue in the interior of a chain, a side chain, or on and the number average molecular weight in the JP analysis value which uses a cyclohexane as a solvent desirable — a minimum — 5000 — desirable — 8000 and an upper limit — 200,000 — desirable — 100,000 — it is — the rate of carboxylic-acid derivative mold residue — criteria [number / in polymer / of monomeric units / total] — carrying out — a minimum — 0.1-mol% — one-mol% and an upper limit are preferably suitable for the annular 30-mol olefin system resin which is preferably 100-mol%.

[0007] The well-known graft reacting methods to which the hydrogenation object of an annular olefin polymer and the compound which has carboxylic-acid derivative mold residue are made to react under radical generating agent existence such as an approach the method of manufacturing the annular olefin resin which has the carboxylic-acid derivative mold residue used in this invention hydrogenates random addition copolymerization and the ring-opening polymerization object of (1) annular olefin monomer and an olefin content carboxylic-acid derivative (2) peroxide, etc. as a solution monomer and of scification, are illustrated.

[0008] The annular olefin monomer used as the raw material of the polymer is illustrated by the approach of (1) JP 1-14882A, JP 3-122131A, JP 2-227424A, Are well-known by JP 276842A etc. For example, norbornene, an aromatic substituent derivative and these permutations, or the halogen of an unsubstituted olefin, a polar group substitution products, such as a hydroxy group, an ester group, an alkoy group, a cyano group, an amide group, an imide group, and a sulfoxide group, a sulfonyl group, a carboxylic acid group, a carboxylic acid radical, and a β -radical, etc. are mentioned. Specifically, 2-methy-2-norbornene, 5, and 5-methyl-2-ethoxy-2-norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, 5-butyl-2-norbornene, 5-ethyl-2-methoxy-2-norbornene, 5-phenyl-2-norbornene, 5-phenyl-5-methyl-2-norbornene etc.; A cyclopentadiene, a tetrahydro indena, etc., the same derivative and same substitution product as the above. For example, 1-methano — 1, 4a, 4b, 5, 8a, e Berocetylhydro fluorene, 5, 8-metheno — 1, 2, 3a, 4a, 4b, 5, 8a, and α -octadecylo — 2- α -octadecyl naphthalene, etc. are illustrated.

[0009] An example of the olefin content carboxylic-acid derivative used by the approach of (1) An acrylic acid, a methacrylic acid, a malic acid, a boleic acid, an itaconic acid, a citriconic acid, a tetrahydroxanthic acid, a methyl diisobutylene. The endo-diisobutylene (2, 2, 1) hept-5-en-3-carboxylic acid, a methyl tetradecenoic acid, The endo-diisobutylene, such as the methyl- α -endo-diisobutylene

[0014] (B) The heat cross linking agent used in cross linking agent ** heat cross linking agent this invention Although it is not limited if the *cepoly* is demonstrated with heating end it is generally used as a heat-curing agent For example, a hexaaminodiphenyl, a diamino cyclohexane, 3, (4, 8)-bis(bisaminoethyl) bicyclo [5.2.1.0] Decane, Aliphatic series polyamine, such as TORICHIRENTM tetra-amine, 1, and 3-(diamino methyl) cyclohexane, 4 and 4'-furanino diphenyl [2, 1] hept-5-en-2, 3-dicarboxylic acid diimethyl, Methyl tetrahydro phthalic acid diethyl, the endocyclic ester such as the methyl-endocyclic bis-cyclo [2, 2, 1] hept-5-en-2, and 3-dicarboxylic acid diimethyl, a maleic anhydride, itaconic acid diimide an anhydrosuccinic anhydride citraconic acid an anhydrosuccinic anhydride, fumaric acid diimide an anhydrosuccinic anhydride, terephthalic acid, an anhydrous methyl terephthalic acid, Fumaric saturation reduces content enhydride, such as the endo-cis-bis(cyclo [2, 1] hept-5-en-2, and 3-dicarboxylic acid anhydride, are illustrated.

[0015] Furthermore, in the approach of (1), the partial saturation monomer other than an amide olefin monomer or an olefin content monomer can be added if needed, and a polymer can also be obtained. As a partial saturation monomer used at this time, others [ethylene] For example, a propylene, 1-butene, a 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-tetra-decene, 1-heptadecene, Alpha olefins, such as 1-KENOTM Cyclopentene, cyclohexene, 3,4-dimethyl cyclopentene, 3-methyl cyclohexene, 2-(2-methylbutyl)-1-cyclohexene, without bridge formation, such as ethylene, alpha-methyl-ethylene, 1,1-octadiene, 1,6-octadiene, 4, 7-methano-1H-indene, and styrene, 1,4-oxadiene, 1,5-oxadiene, 1,2-methyl-1,5-hexadiene, 6-methyl-1,5-hexadiene, tetrahydro indene, 5-methyl norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5-methyl-2-norbornenes, 5-isopropylidene-2-norbornene, 6-hydroxy-5-isopropylidene-2-norbornene, a divinylbenzene, 1,5-heptadiene, nonconjugated diene like norbornadiene, 2,3-difluoropropene-5-norbornene, The trien like 1-ethylidene-3-propenoyleidene-5-norbornene, 2-propenyl-1,5-norbornadiene, 1 end 3, 5-OH-1,5-alkene, 1, and 4, 6-diene, then is illustrated.

[0016] The trienil oil polymer used by the approach of the above (2) ** The hydrogenation object of the ring-opening polymerization object of the trienil oil obtained by thium or the well-known polymerization method under tungsten compound catalyst existence, ** The addition polymer of the amiller olefin monomer and partial saturation monomers, such as ethylene, which are obtained by the well-known polymerization method under a transition-metal complex / aluminum compound catalyst existence, ** They are one or more kinds of polymers chosen from the addition polymers of the amiller olefin obtained by the hydrogenation object of this addition polymer and ** transition-metal compound / aluminum compound catalyst, or the well-known addition polymerization method under palladium compound catalyst existence etc. The amiller olefin monomer used as these raw materials, an olefin content monomer, and a partial saturation monomer are the same as that of what is used in the approach of the above (1).

[0017] In this invention, unless it can use as resin (A) combining two or more different resin, such as a process and a substituent, and the purpose of this invention is spoiled, the amiller olefin resin which does not have carboxylic-acid derivative mold residue can also be mixed. What has functional group, such as what does not have a substituent, a hydroxyl group, on organic carboxylic-acid derivative mold residue is illustrated. Furthermore, in this invention, by request, it is the range which may add various additives, such as emulsifier, phenol systems, such as a phenol detergency inhibitor, amine systems, such as emulsion, rubber, a filler, etc. can also be mixed and used.

[0018] In this invention, in order to make such resin (A) construct a bridge a heat cross linking agent and a photoinitiator cross linking agent (both may be hereinafter called cross linking agent collectively) are used. When a photoinitiator cross linking agent is used, pattern processing by the optical lithography technique is attained. As the ring for the purpose is retained, both may be mixed and used for a cross linking agent, using a heat cross linking agent or a photoinitiator cross linking agent.

[0019] (B) The heat cross linking agent used in cross linking agent ** heat cross linking agent this invention Although it is not limited if the *cepoly* is demonstrated with heating end it is generally used as a heat-curing agent For example, a hexaaminodiphenyl, a diamino cyclohexane, 3, (4, 8)-bis(bisaminoethyl) bicyclo [5.2.1.0] Decane, Aliphatic series polyamine, such as TORICHIRENTM tetra-amine, 1, and 3-(diamino methyl) cyclohexane, 4 and 4'-furanino diphenyl [2, 1] hept-5-en-2, 3-dicarboxylic acid diimethyl, Methyl tetrahydro phthalic acid diethyl, the endocyclic ester such as the methyl-endocyclic bis-cyclo [2, 2, 1] hept-5-en-2, and 3-dicarboxylic acid diimethyl, a maleic anhydride, itaconic acid diimide an anhydrosuccinic anhydride, fumaric acid diimide an anhydrosuccinic anhydride, terephthalic acid, an anhydrous methyl terephthalic acid, Fumaric saturation reduces content enhydride, such as the endo-cis-bis(cyclo [2, 1] hept-5-en-2, and 3-dicarboxylic acid anhydride, are illustrated.

[0020] Furthermore, in the approach of (1), the partial saturation monomer other than an amide olefin monomer or an olefin content monomer can be added if needed, and a polymer can also be obtained. As a partial saturation monomer used at this time, others [ethylene] For example, a propylene, 1-butene, a 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-tetra-decene, 1-heptadecene, Alpha olefins, such as 1-KENOTM Cyclopentene, cyclohexene, 3,4-dimethyl cyclopentene, 3-methyl cyclohexene, 2-(2-methylbutyl)-1-cyclohexene, without bridge formation, such as ethylene, alpha-methyl-ethylene, 1,1-octadiene, 1,6-octadiene, 4, 7-methano-1H-indene, and styrene, 1,4-oxadiene, 1,5-oxadiene, 1,2-methyl-1,5-hexadiene, 6-methyl-1,5-hexadiene, tetrahydro indene, 5-methyl norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5-methyl-2-norbornenes, 5-isopropylidene-2-norbornene, 6-hydroxy-5-isopropylidene-2-norbornene, a divinylbenzene, 1,5-heptadiene, nonconjugated diene like norbornadiene, 2,3-difluoropropene-5-norbornene, The trien like 1-ethylidene-3-propenoyleidene-5-norbornene, 2-propenyl-1,5-norbornadiene, 1 end 3, 5-OH-1,5-alkene, 1, and 4, 6-diene, then is illustrated.

[0021] The trienil oil polymer used by the approach of the above (2) ** The hydrogenation object of the ring-opening polymerization object of the trienil oil obtained by thium or the well-known polymerization method under tungsten compound catalyst existence, ** The addition polymer of the amiller olefin monomer and partial saturation monomers, such as ethylene, which are obtained by the well-known polymerization method under a transition-metal complex / aluminum compound catalyst existence, ** They are one or more kinds of polymers chosen from the addition polymers of the amiller olefin obtained by the hydrogenation object of this addition polymer and ** transition-metal compound / aluminum compound catalyst, or the well-known addition polymerization method under palladium compound catalyst existence etc. The amiller olefin monomer used as these raw materials, an olefin content monomer, and a partial saturation monomer are the same as that of what is used in the approach of the above (1).

[0022] In this invention, unless it can use as resin (A) combining two or more different resin, such as a process and a substituent, and the purpose of this invention is spoiled, the amiller olefin resin which does not have carboxylic-acid derivative mold residue can also be mixed. What has functional group, such as what does not have a substituent, a hydroxyl group, on organic carboxylic-acid derivative mold residue is illustrated. Furthermore, in this invention, by request, it is the range which may add various additives, such as emulsifier, phenol systems, such as a phenol detergency inhibitor, amine systems, such as emulsion, rubber, a filler, etc. can also be mixed and used.

[0023] In this invention, in order to make such resin (A) construct a bridge a heat cross linking agent and a photoinitiator cross linking agent (both may be hereinafter called cross linking agent collectively) are used. When a photoinitiator cross linking agent is used, pattern processing by the optical lithography technique is attained. As the ring for the purpose is retained, both may be mixed and used for a cross linking agent, using a heat cross linking agent or a photoinitiator cross linking agent.

(A) has fused etc., after for example, making the resin solution which made dissolve resin (A) in a solvent dissolve, mix and distribute a cross linking agent (B) and an additive. However, when carrying out melting of the resin and adding a heat cross linking agent, melting, mixing, and distribution must be able to be performed at the temperature from which crosslinking reaction does not occur. For this reason, this approach may be unable to be used depending on combination. Also in the approach of adding in a resin solution, when heating in order to remove a solvent, it is necessary to carry out a temperature setup so that bridge formation may not take place.

[0025] The resin constituent of this invention in the solution which dissolved in the solvent. Although it is not limited as a solvent especially if this resin constituent is dissolved, toluene, xylene, ethylbenzene, trimethylbenzene, a chlorobenzene, a decalin, a methylcyclohexane, etc. can be used, for example. The roll coat method besides the dipping method which sticks in and has a solution to a base material as an approach of fabricating the solution of the resin constituent of this invention, and removes a solvent, the casting method for casting a solution into a smooth side and removing a solvent, and the spin coat method which carries out centrifugal molding of the solution, dries, and removes a solvent, the curtain coat method, etc. are mentioned.

Temperature which removes a solvent is performed at the temperature from which bridge formation does not arise.

[0026] In the resin constituent of this invention, when using a heat cross linking agent as a (B) component, after using a resin constituent as a solution with said solvent, the cast is carried out, and it is used, considering as a film or fusing at a temperature with temperature or bridge formation slow enough which does not construct a bridge, moreover — as the base material in the case of infiltrating a resin solution into a base material — letter base material [such as — glass fibers, an aramid (trade name) cross, a polyester cross, and a nylon cross,] of cross — these same mat-like base materials; moreover defects of the quality of the material, Kraft paper, liner paper, etc. are illustrated.

[0027] The heat bridge formation object of this invention is fabricated while carrying out heating bridge formation of the annular olefin resin constituent of this invention. Although the optimal condition of heating changes with classes of heat cross linking agent, at temperature, 30 degrees C or minimums are 100 degrees C preferably, and 400 degrees C of upper limits are 350 degrees C preferably. Moreover, although a minimum is 10 minutes preferably several seconds as time amount and an upper limit will be about 5 hours preferably on the 1st, it is not limited to these. When using this resin constituent in a solvent, what has the solvent (be / be as that of the above-mentioned / it) used here is illustrated that what is necessary is to heat a solvent after desiccation and just to perform crosslinking reaction.

[0028] The water absorption of the heat bridge formation object of this invention mentioned above is usually low absorption by 0.1% or less, and insulation resistance exceeds 1 (dielectric dissipation factor / 10^{15} — 10^{17} ohm/cm and whose dielectric constant of 1MHz is 2.3-30, and 1MHz in 0.0001-0.01, and an electrical property. Furthermore, it excels also in thermal resistance or crack-proof nature and also excels in adhesion with inorganic material metallurgy materials, such as silicon. The heat bridge formation object of this invention can be used as bridge formation mold goods, such as a laminate and an interlayer insulation film. A laminate accumulates said prepress and sheet, presses them into the bottom of heating, and is obtained by performing welding of bridge formation and each class. Compression molding is usually carried out under about two 30 — 80 kJ/cm pressurization. A laminate can be used also as the circuit board [its] carrying out the laminating of the electric layer for wiring etc. although it can use even if independent. An interlayer insulation film is obtained by contracting a bridge over the bottom of heating of said sheet. Although a multilayer is [but / much more] sufficient as a sheet, the thickness of an interlayer insulation film is set up so that it usually be set to 50 micrometers or less.

[0029] The constituent which contains a photoinitiator cross linking reagent as a (B) component in this invention can be used as a photopolymer constituent. That is, after applying, drying and solvent, a method of making and distributing a cross linking agent (B) and an additive, etc.

alpha and alpha'-“screw (4-aminophenyl)-1,3-diisopropophenone. The alpha and alpha'-“screw (4-aminophenyl)-1,4-disopropophenone. The α -nitro benzoyl carbonyl KABAMETO of aromatic series polyimide, such as a phthalimidamine, 1,2 and 6-dinitro benzoyl carbonyl KABAMETO or alpha, and alpha-dimethyl-3 and 5-methoxy benzoyl carbonyl KABAMETO objects are mentioned. These can be used when it also combines two or more sorts of kinds.

[0020] In the annular olefin system resin [100 weight section from fields, such as the addition of these photoinitiator cross linking reagents does not spoil the physical properties of the bridge formation resin which is to perform a reaction with annular olefin resin efficiently, and maintains a development property, and is obtain although there is especially no limit, and economical efficiency, — reactive — a minimum — 0.1, weight section — desirable — 1 weight section — it is — an upper limit — 30 weight sections — it is preferably use in the range of 20 weight sections. If many [if there are too much of a photoinitiator cross linking reagent, a reaction with annular olefin resin cannot occur easily and sufficient sensibility and contract cannot be acquired and / too], since properties, such as the electrical property of the resin part, which constructed the bridge, a water raising property, and moisture resistance, fell, it is not desirable.

[0021] In this invention, when a photoinitiator cross linking reagent is used, the sanitizer of optimum dose, a preservation stabilizer, etc. can be added according to a request. As an example of a sanitizing, a benzophenone, anthraquinone, 12-methoxyanthraquinone, 1,4-naphthoquinone, benzanthrone, 5- and p'-tetramethylaminotetrazenone, Carbonyl compounds, such as chloro-1, nitrobenzene, p-dinitrobenzene, Aromatic hydrocarbon, such as nitro compounds, such as 2-nitro fluorene, a nitrophenone, a nitrobenzene, a 2-chloro-4-methionone, 5-nitro-2-pyridone, and tetracyclic hydrocarbon, etc. can be mentioned, it is not limited to these. Moreover, as an example of a preservation stabilizer, although sulfur compounds, such as an amine, [such as quinolines, such as hydroxy aromatic compounds, such as a hydroquinone, a methoxy phenol, a p-tolyl catechol, and 2,6-di- α -butyl- α -cresol], a benzocoumarin, a p-tor quinone, and a phthalyl- α -phthalylphenol], can be raised, it is not limited to these.

[0022] When using an aromatic series system raw exide compound as a photoinitiator cross linking reagent, it is possible to add an olefin nature compound as an optical bridge formation resin assist, and to improve definition and a pattern configuration further depending on combination. Such as an olefin nature compound, for example, 1,4-adiene, 1, 6-octadiene, the 2-methyl-1,5-hexadiene, the 6-methyl-1,5-heptadiene, The 7-methyl-1,6-octadien, cyclohexadiene, a divinylbenzene, 1,4-di- α -butyl- α -cresol, a benzocoumarin, a triaryl SHIANU rate, and triallyl isocyanate, 1,6-t is illustrated. These may also use a kind as two or more sorts of mixture.

[0023] The annular olefin system resin [100 weight section from the field of measuring the physical properties improvement of the bridge formation object which is made to assist the crosslinking reaction sufficiently, and is obtained although especially a limit does not have the bedrock of an optical bridge formation assist, and economical efficiency etc. — reacting — a minimum — the 0.1 weight section — desirable — is — an upper limit — 30 weight sections, is preferably used in the range of 20 weight sections.

[0024] The resin constituent of this invention contains additives, such as a bridge formation assist, and a sanitizing, if needed [the resin (A), the cross linking agent (B), and if needed] which were mentioned above. Especially unless the function of each component is lost, it is not restricted, but the method of obtaining such a resin constituent has the approach of removing a solvent, a method of making and distributing a cross linking agent (B) and an additive, etc.

prabaking on the substrate which makes this a solution with said solvent, and is made into the pattern, irradiating light through a mask in a spreading side and patterning portable, a desired pattern can be created by performing development and a rinse. This is heated further, can be made to be able to construct a bridge and thermal resistance and solvent resistance can be raised further; it can use under the condition that the optical bridge formation objects, a heat bridge formation object, a heat-resistant resist, and a low absorption protective coat. Moreover, it can also use as an interlayer insulation film by making metal wiring form by plating, a spatter, etc. on the film which carried out bridge formation shaping. What is necessary is just to repeat the same treatment, in order to obtain the multilayered insulation layer. Thus, the obtained bridge formation objects are a low dielectric constant and low absorptivity as compared to the coat of electronic parts, and are excellent as the interlayer insulation film of a TFT circuit, or a protective hardened material can be used as bridge formation mold goods, such as electric insulation components, such as a thin film interlayer insulation film and a low absorptivity protective coat, and a heat-resistant resist, such as a fine, fine line, fine line, and fine line, for ultraviolet rays, an electron ray, etc. are mentioned such that the activity beam of light used here should just be a beam of light which activates the photoinitiator cross linking reagent (B) contained in the resin constituent of this invention. The optical bridge formation heat-curing object of this invention is obtained by heating further the pattern formed by the above-mentioned approach etc. Thermal resistance can be further raised by heating. Although the optimal conditions at the time of performing heat-curing K-YVA change also with the classes and combination of resin (A), a photoinitiator cross linking reagent (B), and an additive, 350 degrees C of upper limits of temperature are 400 degrees C usually 300 degrees C still more preferably and, 50 degrees C of minimums are 30 degrees C usually 100 degrees C still more preferably, moreover, heating time — an upper limit — usually — preferably, it is 10 hours still more preferably, and several seconds, especially a minimum will not usually be limited to this for 5 minutes on the 1st on the 3rd although it is 10 minutes still more preferably.

[0031] The water adsorption of the optical bridge formation object of this invention and the optical bridge formation heat-curing object which were mentioned above is usually 0.1% or less low absorptivity. Moreover, insulation resistance equals [dielectric dissipation constant / 1015 — 1017 ohm/cm and whose dielectric constant of 1kHz are 2.3—3.0 and 1MHz is 0.001—0.01, and an electrical property, it equals also in thermal resistance or crack-proof mafure, and also exceeds in adhesion with inorganic material metalloy groups, such as silicon. [0032] The cross-linking mold goods of this invention come to fabricate the resin constituent of this invention, the bridge formation mold goods which constructs a bridge by heat or light and is obtained can be used for prepare a sheet, etc. and they can use this as an ingredient of a laminate, a layer middle plate, and an interlayer insulation film. Propriis is obtained by infiltrating a resin solution into a base material by a dipping method etc. and it is usually fabricated so that it may become the thickness of about 50—500 micrometers. The thicknesses of the sheet formed by the casting method is usually 10 micrometers — about 1mm.

[0033] [Effect of the invention] In this way, according to this invention, the cross-linking resin constituent excellent in thermal resistance, solvent resistance, low hydroscopicity, electric insulation, and adhesion is obtained, and a thin film interlayer insulation film a low absorptivity protective coat, a heat-resistant resist, etc. are obtained by making this constituent construct. ■

[0034] [Example] Although the example of reference, an example, and the example of a comparison are given and explained about this invention below this invention is not limited to this. In addition, insulation resistance, a dielectric constant, a dielectric dissipation factor, and water absorption are 0.1S. K. It measured by 6911. Moreover, about solvent resistance, it evaluated by dipping in a solvent what applied the xylene solution of the amide olefin system resin which has a

carboxylic-acid derivative as a functional group with the spin coat method so that it might become about 10—20 micrometers of thickness on a silicon wafer, and performed crosslinking reaction for the spreading object at 250 degrees C for 3 hours. The content of carboxylic-acid derivative mold residue was measured in 11-NMR.

[0035] Example of reference 1—6-methyl-1, 4, 5, 8-dimethane — 1, 2, 3, 4 [A], 5, 8—octahydronaphthalene The amide olefin system resin [base transition temperature of 142 degrees C carried out ring opening polymerization of (calling it MTD hereafter) by the well-known approach, hydrogenated, and was obtained. About 100% of hydrogenation rates. The number-average molecular-weight abbreviation 28,000 [polyethylene conversion] [50 weight section and the maleic-anhydride 5 weight section, by mixing 2, the 5-methyl-1, 2, and 5-dimethyl-1, 6-bis(2-methyl-3-heoxy-2-weight section, and carrying out melting kneading at 260 degrees C using a twin screw extruder with diameter vent equipment of 30mm. They are 51 ***** about maleic-anhydride denaturation amide olefin system resin [the glass transition temperature of 154 degrees C, and number average molecular weight 28,000 (about 1) [polyethylene conversion]. The said-anhydride radical content of the obtained denaturation polymer was 7.2-mmol on the basis of the total monomer unit of a polymer.

[0036] After mixing the amide olefin system resin 50 weight section used in the example 1—1 of example of reference 2 reference, the maleic-anhydride 3 weight section, and the 150 [MTR] 0.8 weight section in the cyclohexane 120 weight section and performing the 150 [C] periods 0.8 weight section in an autoclave, the resultant solution was poured out and solidified in the sections of the 240 weight sections. The vacuum drying of the solidified maleic-anhydride denaturation polymer is carried out at 100 degrees C for 5 hours, and they are 50 ***** about maleic-anhydride denaturation amide olefin system resin [the glass transition temperature of 154 degrees C, and number average molecular weight 27,100 (about 1) [polyethylene conversion]. The acid-anhydride radical content of the obtained denaturation polymer was 3.0-mmol on the basis of the total monomer unit of a polymer.

[0037] The example of 3—reference — the random addition copolymer [glass transition temperature of 140 degrees C, number average molecular weight 28,000 [polyethylene conversion]] which carried out like the example of reference except using the ethylene presence of 50% of the glass transition temperature of 141 degrees C, and number average molecular weight 30,000 [polyethylene conversion] as raw material resin, and obtained maleic-anhydride denaturation amide olefin system resin c) the ethylene and MTD which were manufactured according to the well-known approach. The acid-anhydride content of the obtained denaturation polymer was 8.1-mmol on the basis of the total number of MTD frames of a polymer.

[0038] The water garnish [base transition temperature of 133 degrees C of the copolymer which carried out ring opening polymerization of the maleic monomer (MTD/DP=10 / 30 mole ratio) and a dicaprolactone (hereafter DCP), and obtained it in the example 2 of example of reference 4 reference. Except using about 100% of hydrogenation rates, and number-average-molecular-weight 27,000 [polyethylene conversion]] as raw material resin, it carried out similarly and maleic-anhydride denaturation amide olefin system resin d) were obtained [the glass transition temperature of 155 degrees C, and number average molecular weight 28,000 [polyethylene conversion]. The acid-anhydride radical content of the obtained denaturation polymer was 4.5-mol on the basis of the total monomer unit of a polymer.

[0039] The copolymer which carried out ring breakage copolymerization and obtained the mixed monomer (80 / 10 mole ratio) of example of reference 5MTD, and 4, 4, 1, 12, and 8-carbonmethyl terecyclo [17, 10, 3]—dodecane was hydrogenated with the conventional method, and ester group content amide olefin system resin [the glass transition temperature of 145 degrees C, about 100% of rates of hydrogenation, and number average molecular weight 25,000 [polyethylene conversion]] was obtained. The ester group content of the obtained copolymer was ten-mmol on the basis of the total monomer unit of a polymer.

[0040] When the maleic-anhydride denaturation amide olefin system resin a) weight section obtained in the example 1—example 1 reference, and the alpha and alpha—screw (4-phenylpropylene) — and the 3-difluoropropylbenzene 1.9 weight section were distributed in the xylene

80 weight section, it became a uniform solution, without producing precipitation etc. This was applied so that it might become 10 micrometers in thickness on a silicon wafer with a spin coat method, under the nitrogen in oven, it heated for 3 hours, KYUA was performed, and 250 degrees C was 25MPa/s at 30 degrees C. When this bridge formation object was dipped in each of an acetone, isopropanol, a xylene, N,N -dimethylformamide, 50%NaOH water solution, and concentrated hydrochloric acid for 1 minute, respectively and the front face was observed, the dissolution, a crack, swelling, etc. were not accepted at all to which solvent.

[0041] Using the coater, the solution of the resin obtained in the example 1 was applied so that it might become 750 micrometers in thickness on a Teflon plate, it was left for 10 minutes at 10 more degrees C, and was made to dry for 20 minutes at 80 degrees C. Then, the sheet of the resin a film from the Teflon plate was removed. The thickness of the obtained sheet was about 150 micrometers. The laminating of these eight sheets was carried out, the laminating of the 35-micrometers copper foil was further carried out to both sides, it pressed for 1 hour, and thermal melting, curvel was carried out and the laminate was obtained so that the temperature of 200 degrees C and press $\approx 40 \text{ kN}/\text{cm}^2$ might make 1mm in thickness. Even if this laminate contacted the 240-degree C plate for 30 seconds, abnormalities, such as exfoliation of copper foil and blistering, were not accepted, but water absorption was 1, dielectric constants and dielectric dissipation factors of insulation resistance [2(1015 ams and 1MHz)] 1.25 and 0.0006 0.008, respectively. When this laminate was dipped in each of an acetone, isopropanol, a xylene, and N,N -dimethylformamide for 1 minute, respectively and the front face was observed, the dissolution, a crack, swelling, etc. were not accepted at all to which solvent.

[0042] The glass-fabric base material with a thickness of 1.0mm was dipped and taken out in the solution of the resin a obtained in the example 3 example 1. After drying this for 20 minutes at 60 degrees C, it was left for 10 minutes at 150 degrees C, and eight prepregs were obtained. The laminating of this prepreg of eight sheets was carried out, the laminating of the 35-micrometers copper foil was further carried out to both sides, by 200 degrees C and press pressure $40 \text{ kN}/\text{cm}^2$, it presses for 20 minutes and thermal melting, arrival of this press temperature was carried out, so that it might become 1mm in thickness and the laminating version was obtained. Even if this laminate contacted the 200-degree C powder for 30 seconds, abnormalities, such as exfoliation of copper foil and blistering, were not accepted, but the dielectric constant of water absorption in 1MHz was 2.8 0.008.

[0043] As shown in four to example 9 table 9, this combination of emulsiol system resin and a heat cross linking agent and bedings were changed, and the same processing as an example 1 end -dimethyl benzene . A result is shown in table 1.

[0044]

[Table 1]

| 番号 | 樹脂系
(EMULSIOL) |
|----|--|--|--|--|--|--|--|
| 4 | $\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$
$\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$ |
| 5 | $\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$
$\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$ |
| 6 | $\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$
$\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$ |
| 7 | $\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$
$\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$ |
| 8 | $\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$
$\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$ |
| 9 | $\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$
$\text{E}-\text{A}-\text{ZG}-\text{N,N}-\text{DMF}$ |

[0045] When a solvent-proof test is performed by the same approach as an example 1 except not blending an example of comparison 1 heat cross linking agent, in an acetone and N,N -dimethylformamide, the crack occurred and it was dissolved in the xylene.

[0046] The random edition copolymer of the ethylene and MTD which were used as a raw material in the example 3 of example of comparison 2 reference [20 weight sections, the aliphatic bis-(isopropylidene-m-isopropyl) benzene 1 weight section, and the diallyl phthalate 1 weight section were dissolved for the ethylene presentation of 50%, the glass transition temperature of 14 degrees C, and number average molecular weight 30,000 (polymer conversion) in the xylene 50 weight section, and the cross-linking emulsiol oliveine (resin solution was obtained). This was applied so that it might become 10 micrometers on a silicon wafer with a spin coat method, and 200 degrees C and 3-hour heating (heat cross linking agent was a (E)-cross linking agent that it might become 10 micrometers on a silicon wafer with a spin coat method, and 200 degrees C and 3-hour heating). KYUA were performed under the nitrogen in oven. Thus, when the bridge formation object was dipped in each of an acetone, isopropanol, a xylene, N,N -dimethylformamide, 50%NaOH water solution, and concentrated hydrochloric acid for 1 minute, respectively and the front face was observed, the crack occurred and swelling was accepted a little by the xylene.

[0047] The above thing shows that the resin constituent of this invention using the heat cross linking agent as a (E)-cross linking agent is excellent in thermal resistance, solvent resistance, low hydroscopicity, dielectric insulation, and adhesion.

[0048] After dissolving the maleic-anhydride derivative emulsiol system resin 30 weight section obtained in the example 1 of reference, and the 2 and 6-bis(4-azide benzal)-4-methylcyclohexene 1.9 weight section in the xylene 100 weight section, it filtered with the Millipore filter of 0.22 micrometers of aperture, and the negative-mold photopolymer constituent solution was obtained. After using the spinner and applying this solution on a silicon wafer, it prebaked for 40 seconds at 80 degrees C, and the pain film 15 micrometers of thickness was obtained. After the optical reinforcement in 365nm irradiated the ultraviolet rays of $5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ for 30 seconds using the test pattern by Toppan Printing Co., Ltd. when negatives were developed using the developer, it turned out that a 5-micrometers of thickness of spin film was obtained. Then, under the nitrogen in oven, it heated for 3 hours and 250 degrees C of KYUA were performed. Although this pattern was heated at 300 degrees C under nitrogen for 1 hour, who of a pattern, film decrease, etc. were not seen. Moreover, as a result of measuring physical properties, the dielectric constant of water absorption in 1MHz was 2.3 0.026. Evaluation of the adhesion by the grid test was adhesion sufficiently by 100/100. Moreover, the water absorption of the obtained bridge formation hardened material was $[3 \times 1016 \text{ ohm} \cdot \text{cm}]$, and the 1MHz dielectric constant and dielectric dissipation factor of insulation resistance 1.25 and 0.0008 0.008%, respectively.

[0049] The epoxy denture emulsiol system resin 30 weight section obtained in the example 1 of reference, the bis(2-nitro- BENZUJURO oxy carbonyl) hexane 1.8-diamine After dissolving the 1.5 weight sections in the xylene 100 weight section, it filtered with the Millipore filter of 0.22 micrometers of aperture, and the negative-mold photopolymer constituent solution was obtained. After applying this solution on a silicon wafer using a spinner, it prebaked for 40 seconds at 80 degrees C, and the pain film of 5 micrometers of thickness was obtained. Then, under the nitrogen in oven, it heated for 3 hours and 250 degrees C of KYUA were performed. Although this pattern was heated at 300 degrees C under nitrogen for 1 hour, who of a pattern, film decrease, etc. were not seen. Moreover, as a result of measuring physical properties, the dielectric constant of water absorption in 1MHz was 2.3 0.026. Evaluation of the adhesion by the grid test was adhesion sufficiently by 100/100. Moreover, the water absorption of the obtained bridge formation hardened material was $[3 \times 1016 \text{ ohm} \cdot \text{cm}]$, and the 1MHz dielectric constant and dielectric dissipation factor of insulation resistance 1.25 and 0.0008 0.008%, respectively.

[0050] After applying the photopolymer constituent solution used in the example 12 example 10 on a silicon wafer using a spinner, it prebaked for 90 minutes at 80 degrees C, and the pain film

of 15 micrometers of thickness was obtained. After it used the test pattern mask for bee's hair formation and the optical reinforcement in 365nm irradiated the ultraviolet rays of 5 mJ/cm^2 for 30 seconds, negatives were washed out by this using the cyclohexane and the hair ball of the diameter of 20 micrometer was formed in it. Then, 250 degrees C and 3-hour heating, KYUA were performed under the nitrogen in oven. Next, after performing whole surface coppering on this front face and forming the copper layer of 5 micrometers of thickness in it, the resist was applied and development was performed after exposure using the mask for circuit patterns. This was dipped in the ammonium persulfate water solution, copper was etched, the resist was etched, and copper wiring was formed. The copper photopolymer solutions, such as the above-mentioned, were again applied to this, the same actuation was repeated, and the multilayer-layer two-layer and wiring layer two-layer circuit board model was created. In creation of this model, there were no problems, such as crack initiation at various kinds of used solvents, two coats of resin, etc. Moreover, even if the circuit board contacted the 300-degree C parts for 1 minute, abnormalities, such as blistering, separation of copper wires, were not occurred. [0051] Except having changed 13 to example 15 resist (A), and a photoinitiator cross-linking reagent (B) that is shown in Table 1, performed the same processing as an example 10 (examples 13, 15-18), or performed the same processing as an example 11 (example 14), the pattern was made to form, and each property was investigated. A result is shown in Table 2. [Table 2]

試験番号	露光時間 (m)	露光強度 (mJ/cm ²)	露光露光時間 (m)	露光露光時間 (m)	露光露光時間 (m)	露光露光時間 (m)
13 n	4.4-4.775	$\gamma = 265 \times 7$	1.1	5	0	5.0
14 n	5.1-5.103	$\gamma = 189.948 \times 1$	1.0	5	0	5.0
15 b	2.5-2.547	$\gamma = 19.172 \times 1.9$	1.0	5	0	5.0
16 c	4.8-4.846	$\gamma = 265 \times 2.7$	1.0	5	0	5.0
17 d	4.8-4.846	$\gamma = 265 \times 2.7$	1.0	5	0	5.0
18 e	4.8-4.846	$\gamma = 265 \times 2.7$	1.0	5	0	5.0

露光露光時間 (m): $\gamma = 265 \times 7$

[0053] Example of camphor-36-methyl - 1, 4, 5, 8-dimethano - ring opening polymerization of 1, 2, 3, 4a [4, 1, 5, 8 and 8-*octyldiophenol*phenolene was carried out by the well-known approach, and the annular olefin system ring-opening polymerization object was acquired glass transition temperature of 160 degrees C, number average molecular weight 21,000 (about 2). After dissolving this polymer 30 weight section and the 2 and Fe^{2+} -[4'-*azido benzene*]- Fe^{3+} methyldiethoxane 1.5 weight section into the xylene 30 weight section, it reacted with the Millipore filter of 0.22 micrometers of apertures, and the negative mold photopolymer constituent was obtained. After applying this solution on a silicon wafer using a spinner, it probed for 90 seconds at 80 degrees C, and the paint film of 5 micrometers of thickness was obtained. After the optical reinforcement in 365nm irradiated the ultraviolet rays of 5 mJ/cm^2 for 30 seconds using the test pattern by Toppan Printing Co., Ltd. When negatives were developed using the cyclohexane, it turned out that a 5-micrometer pattern can be resolved. Then, under the nitrogen in oven, it heated for 3 hours and 250 degrees C of KYUA were performed. Film decrease was observed when this pattern was heated at 300 degrees C under nitrogen for 1 hour. [0054] The above thing shows that the resin constituent of this invention using the photoinitiator cross-linking reagent as a (B) cross linking agent is excellent in definition, thermal resistance, low hygroscopicity, electric insulation, and adhesion.

CYCLIC OLEFIN RESIN COMPOSITION AND ITS CROSS-LINKED SUBSTANCE

Publication number: JP8020692

Publication date: 1996-01-23

Inventor: KATAOKA HIDEAKI; YUDA HIDEO

Applicant: NIPPON ZEON CO

Classification:

- International: G03F7/004; C08F2/00; C08F2/44; C08F2/48;
C08F2/54; C08F32/00; C08F32/08; C08J3/24;
C08J3/28; C08L23/18; C08L45/00; G03F7/038;
H01L21/312; H05K3/28; G03F7/004; C08F2/00;
C08F2/44; C08F2/46; C08F32/00; C08J3/24; C08J3/28;
C08L23/00; C08L45/00; G03F7/038; H01L21/02;
H05K3/28; (IPC1-7); C08L23/18; C08F2/44; C08F2/48;
C08F32/08; C08J3/24; C08J3/28; C08L45/00;
G03F7/004; G03F7/038; H01L21/312; H05K3/28

- European:

Application number: JP19940179435 19940707

Priority number(s): JP19940179435 19940707

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8020692

PURPOSE: To obtain a resin composition, containing a cyclic olefin-based resin having a carboxylic acid derivative residue, a thermal cross-linking agent and a photocross-linking agent and excellent in heat and solvent resistances, low hygroscopicity, electrical insulating properties, adhesion and resolving properties. **CONSTITUTION:** This composition contains (A) a cyclic olefin-based resin having a carboxylic acid derivative residue, (B) a thermal cross-linking agent (preferably an aliphatic polyamine such as hexamethylenediamine) and/or a photocross-linking agent (e.g. an aromatic bisazide compound such as 4,4'-diazidochalcone) so as to provide preferably 1-30 pts.wt. component (B) based on 100 pts.wt. component (A). Furthermore, the component (A) is obtained by carrying out the ring opening polymerization of, e.g. 6-methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalene, then hydrogenating the resultant polymer, providing a cyclic olefin-based resin and subsequently reacting the prepared resin with maleic anhydride in the presence of a free radical former.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20692

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/18	L C Z			
C 08 F 2/44	MDY			
2/48	MDT			
32/08	MNV			
C 08 J 3/24	C E S Z			

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-179435	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月7日	(72) 発明者	片岡 英明 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン樹脂組成物およびその架橋物

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、耐溶剤性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性、解像性に優れた樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン系樹脂と、(B) 加熱によりその能力を発揮する硬化剤および/または活性光線の照射により環状オレフィンと反応し架橋化合物を生成する光反応性物質とを含有することを特徴とする環状オレフィン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン系樹脂と、(B) 熱架橋剤および/または光架橋剤とを含有することを特徴とする環状オレフィン系樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 成分として熱架橋剤を含有する請求項1記載の組成物を加熱成形することにより成る熱架橋物。

【請求項3】 (B) 成分として光架橋剤を含有する請求項1記載の樹脂組成物を活性光線の照射により架橋して成る光架橋物。

【請求項4】 請求項3記載の光架橋物を加熱することにより更に架橋して成る光架橋熱硬化物。

【請求項5】 請求項1記載の樹脂組成物を成形して成る架橋性成形品。

【請求項6】 請求項5記載の架橋性成形品を架橋して成る架橋成形品。

【請求項7】 請求項2ないし3記載の架橋物、請求項4記載の熱硬化物、または請求項6記載の架橋成形品を用いた電気絶縁部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、耐溶剤性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性、解像性に優れた樹脂組成物およびその架橋物に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、環状オレフィン系単量体の開環重合体の水素添加物や環状オレフィン系単量体の付加重合体、環状オレフィン系単量体とエチレンとの付加重合体のような熱可塑性環状オレフィン系樹脂が、その透明性、耐熱性、低吸湿性、耐薬品性、電気的性質、機械的強度等に優れ、成形性、寸法安定性にも優れていますから様々な分野での利用が可能であるとして注目されています。しかしながら、用途によっては、更に耐熱性、耐溶剤性、機械的強度を高めることができることが求められています。このことから、既に環状オレフィン系単量体とエチレンとの共重合体である熱可塑性環状オレフィン樹脂を硫黄架橋、有機過酸化物架橋、電子線架橋、放射線架橋することにより、耐熱性や耐溶剤性を改良する方法が知られています。(特開昭6-2-34924号公報)しかし、このような熱可塑性環状オレフィン系樹脂は、他の非品質性樹脂と同様、応力がかかる部分での耐溶剤性に問題があり、架橋によっても、必ずしも溶剤によるクラック等を防止することができないという問題があった。また、環状オレフィン系樹脂は、その前記特性を有するため絶縁材料としても注目されてきている。この環状オレフィン系樹脂に感光性を付与し、より有用性を高めた例として、環状オレフィン系樹脂の一種であるノルボルネン誘導体の開環重合体に、感光剤として芳香族系ビスアジド化合物(E P 1 4 0 3 1 9号公報など)、更に光重合開

始剤、増感剤、共重合モノマーなどを配合した例が知られています。(特開昭6-1-23618号公報など)。しかしながら、これらのノルボルネン誘導体の開環重合体は、本質的に分子内に多くの不飽和結合を有するため、耐酸化劣化性や耐熱性が充分ではないという問題があつた。

【0003】一方、層間絶縁膜や電子部品の保護膜としてポリイミド系樹脂が利用されているが、これらは誘電率や吸湿性等が不十分であり、高周波回路用の絶縁膜や電子部品の保護膜としては、必ずしも満足できるものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、かかる従来技術のもので、高い耐酸化劣化性や耐熱性を有する絶縁材料を得るべく脱離研究を行った結果、カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン系樹脂を用いると、高い耐熱性、低吸湿性、電気絶縁特性を損なうことなく耐酸化劣化性や耐熱性に優れた絶縁材料が得られることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

【0005】

【課題を解決する手段】かくして本発明によれば、

(A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン系樹脂と、(B) 熱架橋剤および/または光架橋剤とを含有することを特徴とする環状オレフィン系樹脂組成物、これらを熱または光により架橋してなる熱架橋物または光架橋物、該光架橋物を更に加熱してなる光架橋熱硬化物、前記樹脂組成物を成形してなる架橋性成形品、および前記架橋物、硬化物、または架橋成形品を用いた電気絶縁部品が提供される。

【0006】本発明を以下に、詳しく説明する。

(A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン樹脂

本発明で言うカルボン酸誘導体型残基とは、具体的にはカルボキシル基、エステル基、分子内や分子間のカルボキシル基が脱水縮合したもの(以下、酸無水物残基という)などが例示され、中でもエステル基や酸無水物残基などが好ましい例である。本発明において使用されるカルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン樹脂(以下、単に樹脂(A)ということがある)は、前述のようなカルボン酸誘導体型残基を分子鎖内部、側鎖または末端部に有する環状オレフィン樹脂である。なかでもシクロヘキサンを溶媒とするGPC分析値での数平均分子量は、下限が5000、好ましくは8000、上限が20万、好ましくは10万であり、カルボン酸誘導体型残基の割合は、ポリマー中の総モノマー単位数を基準として下限が0.1mol%、好ましくは1mol%、上限が100mol%、好ましくは30mol%である環状オレフィン系樹脂が好適である。

【0007】本発明において使用されるカルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン樹脂を製造する方法

は、(1) 環状オレフィン単量体とオレフィン含有カルボン酸誘導体とのランダム付加共重合や開環重合体を水素添加する方法、(2) パーオキシド等のラジカル発生剤存在下で環状オレフィン重合体の水素添加物とカルボン酸誘導体型残基を有する化合物とを反応させる溶液法や溶融法等の公知のグラフト反応法などが例示される。

【0008】(1) の方法で用いられる重合体の原料となる環状オレフィン単量体は、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報、特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報などにより公知のものであって、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれら置換または非置換のオレフィンのハログン、エス酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体が挙げられる。具体的には、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン等；ジクロベンタジエン、2, 3-ジヒドロジクロベンタジエン、1, 4 : 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-2, 3-シクロベンタジエノナフタレン、6-エチル-1, 4 : 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 4 : 5, 10 : 6, 9-トリメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a-10デカヒドロ-2, 3-シクロベンタジエノアントラセン等；シクロベンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、5, 8-メタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-2, 3-シクロベンタジエノナフタレン等が例示される。

【0009】(1) の方法で用いられるオレフィン含有カルボン酸誘導体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸、シトラコニ酸、テトラヒドロフル酸、メチルテトラヒドロフル酸、エンドシス-ビシクロ【2, 2, 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル類；マレイン酸ジメチル、フマール酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、シトラコニ酸ジメチル等のジ

カルボン酸エステル類；5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、テトラヒドロフル酸ジメチル、メチルテトラヒドロフル酸ジエチル、エンドシス-ビシクロ【2, 2, 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸ジメチル、メチル-エンドシス-ビシクロ

【2, 2, 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸ジメチル等の環状不飽和カルボン酸エステル類；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコニ酸、無水テトラヒドロフル酸、無水メチルテトラヒドロフル酸、エンドシス-ビシクロ【2, 2, 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチル-エンドシス-ビシクロ【2, 2, 1】ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物等の不飽和基含有無水物類等が例示される。

【0010】更に(1) の方法において、環状オレフィン単量体やオレフィン含有単量体のほかに、必要に応じて不飽和単量体を加え重合体を得ることもできる。このとき用いられる不飽和単量体としては、エチレンの他、

20 例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペニテン、3-メチル-1-ペニテン、4-メチル-1-ペニテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-イコセセン等の α -オレフィン類；シクロベンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロベンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-（2-（メチルブチル）-1-シクロヘキセン、ステレン、 α -メチルスチレン、3, a, 5, 6, 7 a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1-ヒドロ-1-イソブチレン等の架橋のないシクロオレフィンやスチレン類；1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロベンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジビニルベンゼン、1, 5-ヘキサジエン、ノルボルナジエンのような非共役ジエン；40 2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-ブロペニル-2, 5-ノルボルナジエン、1, 3, 5-オクタトリエン、1, 4, 9-デカトリエンのようなトリエン類等が例示される。

【0011】上記(2) の方法で用いられる環状オレフィン重合体は、①チタンやタングステン化合物触媒存在下での公知の重合法により得られる環状オレフィンの開環重合体の水素添加物、②遷移金属化合物／アルミニウム化合物触媒存在下での公知の重合法により得られる環状オレフィン単量体とエチレン等の不飽和単量体との

付加重合体、③該付加重合体の水素添加物、および④遷移金属化合物／アルミニウム化合物触媒やパラジウム化合物触媒存在下での公知の付加重合法により得られる環状オレフィンの付加重合体などの中から選ばれる一種以上の重合体である。これらの原料となる環状オレフィン単量体、オレフィン含有半量体、および不飽和半量体は、上記(1)の方法において用いられるものと同様のものである。

【0012】本発明においては、樹脂（A）として、製法や置換基等の異なる複数の樹脂を組み合わせて用いることができ、また本発明の目的を損なわない限りにおいて、カルボン酸誘導体型残基を有さない現状オレフィン樹脂を混合させることもできる。カルボン酸誘導体型残基を有さない現状オレフィン樹脂としては、置換基を有さないもののや水酸基、有機ケイ素基、エポキシ基等の官能基を有するものが例示される。更に、本発明においては所望により、樹脂組成物にフェノール系やリン系等の老化防止剤；フェノール系等の熱劣化防止剤；アミン系等の帯電防止剤；等の各種添加剤を添加しても良く、このほか本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、ゴム、フィラー等を混合して用いることもできる。

【0013】本発明においては、このような樹脂（A）を架橋させるために、熱架橋剤や光架橋剤（以下、両者をまとめて架橋剤ということがある）を用いる。光架橋剤を用いた場合には、光リソグラフィー技術によるパターン加工が可能となる。架橋剤は、目的を達成する限りにおいて、熱架橋剤と光架橋剤のいずれか一方を用いても、両者を混合して用いてもよい。

10014] (B) 架橋劑

① 骨架桥开

本発明において用いられる熱架橋剤は、加熱によりその能力を発揮するものであり、一般に熱硬化剤として用いられているものであれば設定されるものではないが、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ジアミンシクロヘキサン、3 (4)、8 (9) ビス (アミノメチル) トリクロ [5、2、1、0] デカノン、トリエチレンテトラアミン、1、3- (ジアミノメチル) シクロヘキサンなどの脂肪族ボリアミン類；4、4'-ジアミノジフェニルエーテル、4、4'-ジアミノジフェニルメタン、α、α'-ビス (4-アミノフェニル) -1、3-ジイソプロピルベンゼン、α、α'-ビス (4-アミノフェニル) -1、4-ジイソプロピルベンゼン、ジアミノジフェニルスルフォン、フェニレンジアミンなどの芳香族ボリアミン類；4、4'-ジアジドカルコン、2、6-ビス (4'-アジドベンザル) シクロヘキサン、2、6-ビス (4'-アジドベンザル) 4-メチルシクロヘキサン、4、4'-ジアジドジフェニルスルフォン、4、4'-ジアジドジフェニルメタン、2、2'-ジアジドスチルベン等のビスアジド類；ナイロ-6、ナイロ-6-6、ナイロ-6 10、ナイロ-11、ナイロ-12、

ロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンソフタルアミド等のポリアミド類が多く挙げられる。これらは、一種でも二種以上の混合物として使用しても良い。これらの中でも、脂肪族系ポリアミン、芳香族系ポリアミン、ビスアジドが、均一に分散させやすく好ましい。また、必要に応じて熱架橋助剤を配合して、架橋反応の効率を高めることも可能である。

10 【0015】熱架橋剤の配合量は、とくに制限はないものの、架橋反応を効率良く行わしめ、かつ、得られる架橋物の物性改善を計ること及び経済性の面などから、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して下限は0、1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。熱架橋剤の量が少なすぎると架橋が起こりにくく、十分な耐溶剤性、耐熱性を得ることができず、また多すぎると架橋した樹脂の電気特性、耐水性、耐湿性などの特性が低下するため好ましくない。

20 【0016】また、熱架橋助剤としては、ビリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類などが例示され、架橋速度の調整を行ったり、架橋反応の効率をさらに良くする目的で添加される。熱架橋助剤の配合量は、とくに制限はないものの、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して下限が0.1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。

[0017] の光能抑制

70 本発明において用いられる光架橋剤は、g 線、h 線、i 線等の紫外線、遠紫外線、x 線、電子線等のような活性光線の照射により、環状オレフィン樹脂と反応し、架橋化合物を生成する物質であれば特に限定されるものではないが、例えば、芳香族系ビスアジド化合物、光ジアミン発生剤や光酸発生剤等が挙げられる。

【0018】(i) 芳香族系ビスアジド化合物
 芳香族系ビスアジド化合物の具体例としては、4、4'ー
 ージアジドカルコン、2、6-ビス(4'ーアジドペニ
 ナル)シクロヘキサン、2、6-ビス(4'ーアジド
 ベンゼル)4-メチルシクロヘキサン、4、4'ー
 アジドジフェニルスルフォン、4、4'ーアジドベン
 ゾフェノン、4、4'ーアジドジフェニル、2、2'
 ーアジドステルベン、4、4'ーアジド-3、3'
 ージメチルジフェニル、2、7-アジドフルオレン、
 4、4'ーアジドジフェニルメタン等が代表例として
 挙げられる。これらは、一種でも二種以上組み合わせて
 も使用できる。

【0019】(ii) 光ジアミン発生剤

光ジアミン発生剤の具体例としては、芳香族ポリアミン
あるいは脂肪族ポリアミンのオーニトロベンジロキシカ

ルボニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシカルボニルカーバメートあるいは α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジロキシカルボニルカーバメート等が例示され、具体的には、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、3 (4), 8 (9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン、トリエチレンテトラアミン、1, 3-(ジアミノメチル)シクロヘキサンなどの脂肪族ポリアミン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソブロピルベンゼン、フェニレンジアミンなどの芳香族ポリアミン類の-o-ニトロベンジロキシカルボニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシカルボニルカーバメートあるいは α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジロキシカルボニルカーバメート等が挙げられる。これらは、一種でも二種以上組み合わせても使用できる。

【0020】これらの光架橋剤の添加量は、特に制限はないものの、環状オレフィン樹脂との反応を効率良く行わしめ、現像特性を良好に維持し、かつ得られる架橋樹脂の物性を損なわすこと及び経済性などの面から、環状オレフィン系樹脂100重量部に対する下限は0. 1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。光架橋剤の添加量が少なすぎると環状オレフィン樹脂との反応が起こりにくく、十分な感度、コントラストを得ることが出来ず、また多すぎると、架橋した樹脂部分の電気特性、耐水性、耐湿性などの特性が低下するため好ましくない。

【0021】本発明において、光架橋剤を用いた場合には、所望に応じて適量の増感剤、保存安定剤などを添加することができる。増感剤の例としては、ベンゾフェノン、アントラキノン、1, 2-ナフトキノン、1, 4-ナフトキノン、ベンズアントロン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、クロラニルなどのカルボニル化合物、ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、2-ニトロフルオレンなどのニトロ化合物、アントラセン、クリセンなどの芳香族炭化水素、ジフェニルジスルフィドなどのオウ化合物、ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、テトラシアノエチレンなどの窒素化合物などを挙げることが出来るが、これらに限られるものではない。また保存安定剤の例としては、ヒドロキシ、メトキシフェノール、p-t-ブチルカットコール、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールなどのヒドロキシ芳香族化合物、ベンゾキノン、p-トルキノンなどのキノン類、フェニル- α -ナフチルアミンなどのアミン類、4, 4'-オービス(6-t-ブチル-3-メチルフェ

ノール)、2, 2'-オービス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)などのオウ化合物をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0022】芳香族系ビスアジド化合物を光架橋剤として使用する場合は、オレフィン性化合物を光架橋剤として添加してもよく、組み合わせによっては解像性やパーゲン形状をさらに改善することが可能である。このようなオレフィン性化合物としては、たとえば、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロヘキサンジエン、メチルテトラヒドロイソデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソブロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソブロピリデン-2-ノルボルネン、ジビニルベンゼン、1, 5-ヘキサジエン、ノルボルナジエン、シクロオクタジエン、3-ビニルシクロヘキサン等のジエン類；2, 3-ジイソブロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソブロピリデン-5-ノルボルネン、2-ブロペニル-2, 5-ノルボルナジエン、1, 3, 5-オクタトリエン、1, 4, 9-デカトリエン、ミルセン、1, 5, 9-シクロドデカトリエンのようなトリエン類；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系架橋剤；等が例示される。これらは一種でも二種以上の混合物として使用しても良い。

【0023】光架橋剤の配合量は、とくに制限はないものの、架橋反応の補助を効率良く行わしめ、かつ、得られる架橋物の物性改善を計ること及び経済性の面などから、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して下限は0. 1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。

【0024】本発明の樹脂組成物は、上述した樹脂(A)、架橋剤(B)および必要に応じて架橋助剤や増感剤等の添加剤を含有するものである。このような樹脂組成物を得る方法は、各成分の機能が失われない限りにおいて特に制限されるものではないが、たとえば、樹脂(A)を溶媒に溶解させた樹脂溶液に架橋剤(B)や添加剤を溶解・混合・分散させた後に溶媒を除去する方法、樹脂(A)が溶融した状態で架橋剤(B)や添加剤を混合・分散させる方法などがある。但し樹脂を溶融させて熱架橋剤を添加する場合、架橋反応が起こらない温度で溶融・混合・分散ができないなければならない。このため、組み合わせによっては、この方法は使用できないことがある。樹脂溶液に添加する方法においても、溶媒を除去するために加熱する場合、架橋が起こらないように温度設定する必要がある。

【0025】本発明の樹脂組成物は、通常、溶媒に溶解した溶膠状態で必要とする基板に塗布して使用される。

溶媒としては、該樹脂組成物を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、デカリン、シクロヘキサン、テトラリン、メチルシクロヘキサンなどを用いることができる。本発明の樹脂組成物の溶液を成形する方法としては、溶液を基材に含浸し乾燥して溶媒を除去するディッピング法、溶液を平面上に流して溶媒を除去するキャスティング法、溶液を遠心成形し乾燥して溶媒を除去するスピンドル法の他、ロールコート法、カーテンコート法等が挙げられる。溶剤を除去する温度は架橋の起こらない温度で行う。

【0026】本発明の樹脂組成物において、(B)成分として熱架橋剤を用いる場合、樹脂組成物を前記溶剤にて溶解とした後キヤスしてフィルムとしたり、架橋しない温度または架橋速度が十分に遅い温度で溶融したりして使用する。また、樹脂溶液を基材に含浸させる場合の基材としては、ガラスクロス、アラミド(商品名)クロス、ポリエスチルクロス、ナイロンクロスなどのクロス状基材；これらとの同じ材質のマット状基材；不織物、クラフト紙、リンガー紙などが例示される。

【0027】本発明の熱架橋物は、本発明の環状オレフィン樹脂組成物を加熱架橋すると共に成形したものである。加熱の最適の条件は熱架橋剤の種類によって異なるが、温度としては下限は30°C、好ましくは100°Cであり、上限は400°C、好ましくは350°Cである。また、時間としては下限は数秒、好ましくは10分であり、上限は1日、好ましくは5時間程度であるが、特にこれに限定されるものではない。該樹脂組成物を溶媒に溶解して使用する場合、溶媒を乾燥除去後、加熱して架橋反応を行えばよく、またここで使用される溶媒は前述と同様のものが例示される。

【0028】上述した本発明の熱架橋物は、通常吸水率は0.1%以下で低吸水性であり、絶縁抵抗は $10^{15} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、1MHzの誘電率が2.3~3.0、1MHzの誘電正接が0.001~0.01と電気特性に優れている。更に耐熱性や耐クラック性にも優れているほか、シリコン等の無機材料や金属との密着性にも優れている。かかる本発明の熱架橋物は、積層板や層間絶縁膜などの架橋成形品として利用できる。積層板は前記プリプレグやシートを積み重ね、加熱下に圧縮成形し、架橋と各層の融着を行うことにより得られる。圧縮成形は、通常30~80Kgf/cm²程度の加圧下に実施される。積層板はそれ単独でも利用ができるが、記録用誘電層などを積層することにより回路基板としても利用できる。層間絶縁膜は前記シートを加熱下に架橋することにより得られる。シートは一層でも多層でも構わないが、層間絶縁膜の膜厚は、通常50μmになるよう規定される。

【0029】本発明において(B)成分として光架橋剤

を含む組成物は、感光性樹脂組成物として用いることができる。即ち、これを前記溶媒にて溶液とし、目的とする基板上に塗布、乾燥、プリベーキし、塗布面にマスクを通して光を照射し、必要に応じてポストペークを行った後、現像、リソスを行うことにより、所望のパターンを作成することができる。これをさらに加熱し、架橋させて、さらに耐熱性、耐溶剤性をたかめることができる。これらの光架橋物や熱架橋物、耐熱レジストや低吸水性保護膜というとして利用できる。また、架橋成形し10. た膜の上にメッキやスパッタなどにより金属配線を形成させることによって層間絶縁膜として利用することもできる。多層化された絶縁膜を得るには、同じ操作を繰り返せばよい。このようにして得られた架橋物は、ボリュミドに比較して低誘電率かつ低吸水性であり、高周波回路の層間絶縁膜や電子部品の保護膜として優れている。

【0030】本発明の光架橋熱硬化物は、上述した本発明の光架橋物に更に加熱することにより得られるものであり、この硬化物は薄膜層間絶縁膜や低吸水性保護膜などの電気絶縁部品や耐熱性レジストなどの架橋成形品と20. して用いることができる。ここで使用される活性光線は、本発明の樹脂組成物中に含まれる光架橋物(B)を活性化させる光線であればよく、具体例としては、E線、h線、i線などの紫外外線、遠紫外外線、X線、電子線などが挙げられる。本発明の光架橋熱硬化物は、上述の方法などにより形成したパターンを更に加熱することにより得られるものである。加熱することにより耐熱性をさらに向上させることができる。加熱キューブーを行う際の最適の条件は、樹脂(A)、光架橋剤(B)、添加剤の種類や組み合せによって異なるが、温度の上限は通常400°C、好ましくは350°C、さらに好ましくは3

00°Cであり、下限は通常30°C、好ましくは50°C、さらに好ましくは100°Cである。また加熱時間は、上限が通常3日、好ましくは1日、さらに好ましくは10時間であり、下限は通常数秒、好ましくは5分、さらに好ましくは10分であるが、特にこれに限定されるものではない。

【0031】上述した本発明の光架橋物及び光架橋硬化物は、通常吸水率は0.1%以下と低吸水性である。また、絶縁抵抗は $10^{15} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、1MHzの誘電率が2.3~3.0、1MHzの誘電正接が0.001~0.01と電気特性に優れている。更に耐熱性や耐クラック性にも優れているほか、シリコン等の無機材料や金属との密着性にも優れている。

【0032】本発明の架橋性成形品は、本発明の樹脂組成物を成形してなるものであり、これを熱または光により架橋して得られる本発明の架橋成形品は、プリプレグやシートなどに用いることができ、それらは積層板、層間板、層間絶縁膜の材料として利用できる。プリプレグはディッピング法などにより樹脂溶液を基材に含浸させることにより得られ、通常、50~500μm程度の厚

さになるように成形される。キャスティング法により形成したシートの厚さは、通常、 $1.0\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 程度である。

【0033】

【発明の効果】かくして本発明によれば、耐熱性、耐溶剤性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性に優れた架橋性樹脂組成物が得られ、該組成物を光や加熱により架橋させることで薄膜層間絕縁膜、低吸水性保溼膜、耐熱性レジストなどが得られる。

【0034】

【実施例】以下に本発明について参考例・実施例・比較例を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、絶縁抵抗、誘電率、誘電正接および吸水率はJIS K 6911により測定した。また、耐溶剤性については、カルボン酸誘導体を官能基として有する環状オレフィン系樹脂のキシレン溶液を、シリコンウエハー上に膜厚 $1.0 \sim 2.0\mu\text{m}$ 程度になるようにスピンドルコート法にて塗布し、この塗布物を 250°C にて3時間架橋反応を行ったものを溶剤に浸すことによって評価を行った。カルボン酸誘導体型残基の含有量は、¹H-NMRにて測定した。

【0035】参考例-1

6-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-オクタヒドロナフタレン(以下、MTDという)を公知の方法にて開環重合し、水素添加して得た環状オレフィン系樹脂(ガラス転移温度 142°C 、水素率ほぼ100%: 数平均分子量約28, 000(ポリスチレン換算))50重量部と無水マレイン酸5重量部、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルペーパーオキシ)-3-ヘキシン2重量部を混合し、直径 3.0mm ペント装置付二軸押出機を用いて 200°C で溶融混練することによって、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂aを得た(ガラス転移温度 154°C 、数平均分子量約26, 000(ポリスチレン換算))。得られた変性重合体の酸無水物基含水量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として、 $7.2\text{mol}\% \sim 1\text{mol}\%$ であった。

【0036】参考例-2

参考例-1にて使用した環状オレフィン系樹脂50重量部と無水マレイン酸3重量部、ジクミルペーパーオキシド0.8重量部をシクロヘキサン120重量部中に混合し、オートクレーブ中にて 150°C 、3時間反応を行った後、反応生成物溶液を240重量部のアセトン中に注ぎ、凝固した。凝固した無水マレイン酸変性重合体を 100°C で5時間、真空乾燥し、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂bを得た(ガラス転移温度 154°C 、数平均分子量約27, 000(ポリスチレン換算))。得られた変性重合体の酸無水物基含水量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として $5.0\text{mol}\% \sim 1\text{mol}\%$ であった。

【0037】参考例-3

公知の方法に従って製造したエチレンとMTDとのランダム付加共重合体(エチレン組成50%、ガラス転移温度 141°C 、数平均分子量30, 000(ポリスチレン換算))を原料樹脂として使用すること以外は、参考例1と同様に行い、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂cを得た(ガラス転移温度 140°C 、数平均分子量28, 000(ポリスチレン換算))。得られた変性重合体の酸無水物基含水量は、ポリマーの総MTD骨格数を基準として8.1mol%であった。

【0038】参考例-4

参考例-2で、MTDとジクロベントジエン(以下、DCPという)の混合モノマー(MTD/DCP=70/30モル比)を開環重合して得た共重合体の水添物(ガラス転移温度 133°C 、水添率ほぼ100%: 数平均分子量約27, 000(ポリスチレン換算))を原料樹脂として使用すること以外は、同様に行い、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂dを得た(ガラス転移温度 135°C 、数平均分子量約26, 000(ポリスチレン換算))。得られた変性重合体の酸無水物基含水量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として4.5mol%であった。

【0039】参考例5

MTDと8-カルボキシメチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]3-ドデセンとの混合モノマー(90/10モル比)を開環共重合して得た共重合体を常法によって水素添加し、エステル基含有環状オレフィン系樹脂e(ガラス転移温度 145°C 、水素添加率ほぼ100%: 数平均分子量約25, 000(ポリスチレン換算))を得た。得られた共重合体のエステル基含水量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として $10\text{mol}\% \sim 1\text{mol}\%$ であった。

【0040】実施例1

参考例-1で得た無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂a 30重量部と α, α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン1、8重量部をキシレン80重量部中に分散させたところ、沈澱なども生じることなく均一な溶液となった。これを、スピンドルコート法でシリコンウエハー上に厚さ $1.0\mu\text{m}$ となるよう¹⁰に塗布し、オープン中窒素下で 250°C 、3時間加熱しキューを行い架橋体を得た。この架橋体にかかる応力は 30°C で 25MPa であった。この架橋体を、アセトニン、イソプロパノール、キシレン、N, N-ジメチルホルムアミド、5.0%NaOH水溶液、濃塩酸の各々に、それぞれ1分間浸して表面を観察したところ、いずれの溶媒に対しても全く溶解、クラック、膨潤等は認められなかった。

【0041】実施例2

実施例1で得られた樹脂aの溶液を塗工機を用いて、テ50フロン板上に厚さ 7.5mm になるよう塗布した。

0°Cで20分間、更に110°Cで10分間放置して乾燥させた。その後、テフロン板から乾燥した樹脂aのシートを剥した。得られたシートの厚さは約150μmであった。このシート8枚を積層し、更に両面に35μmの鋼箔を積層して、プレス温度200°C、プレス圧40Kgf/cm²で厚さ1mmになるように1時間プレスして熟融させて積層板を得た。この積層板は260°Cのハンダを30秒間接触させても、鋼箔の剥離やフクレなどの異常は認められず、吸水率は0.06%、絶縁抵抗は $2 \times 10^{16}\Omega$ 、1MHzでの誘電率と誘電正接はそれぞれ2.5および0.0006であった。この積層板をアセトン、イソプロパノール、キシレン、N、N-ジメチルホルムアミドの各々に、それぞれ1分間浸して表面を観察したところ、いずれの溶媒に対しても全く溶解、クラック、膨潤等は認められなかった。

【0042】実施例3

実施例1で得た樹脂aの溶液に厚さ0.1mmのガラスクロス基材を浸漬して取り出した。これを60°Cで20

分間乾燥させた後、150°Cで10分間放置して、ブリーフレグ8枚を得た。この8枚のブリーフレグを積層し、更に両面に35μmの鋼箔を積層して、プレス温度を200°C、プレス圧力40Kgf/cm²で、厚さ1mmになるように20分間プレスして熟融させ、積層板を得た。この積層板は、260°Cのハンダを30秒間接触させても、鋼箔の剥離やフクレなどの異常は認められず、吸水率は0.08%、1MHzでの誘電率は、2.8であった。

10 【0043】実施例4～9

表1に示すように、環状オレフィン系樹脂および熱架橋剤の組合せ、配合量を変更し、実施例1と同様の処理を行った。但し、溶媒は実施例4がキシレン、実施例5～9は1,2,4-トリメチルベンゼンである。結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

実施例 番号	樹脂 組成	架橋剤 (重量部)	耐溶 剤性	耐熱 性	吸水 率 (%)	絶縁抵抗 (Ω/cm)	誘電 正接	
4 a	2,6-ビ(4'-7ラム・ベンゼン)-4-メチルシクロヘキサン	(1.8)	○	○	2.5	0.08	3×10^{16}	
5 a	3(4),8(9)-ビ(4-ジメチルアミノ)-9ラム (1.0)	○	○	2.5	0.08	3×10^{16}	0.0005	
6 b	α,α'-ビ(4-(4-ジメチルアミノ)-1,3-ジイソブチルヘキサメチルシクロヘキサン)	(1.3)	○	○	2.4	0.04	4×10^{16}	0.0005
7 c	α,α'-ビ(4-(4-ジメチルアミノ)-1,3-ジイソブチルヘキサメチルシクロヘキサン)	(2.0)	○	○	2.6	0.08	2×10^{16}	0.001
8 d	2,6-ビ(4'-7ラム・ベンゼン)-4-メチルシクロヘキサン	(1.3)	○	○	2.4	0.04	5×10^{16}	0.0001
9 e	2,6-ビ(4'-7ラム・ベンゼン)-4-メチルシクロヘキサン	(2.2)	○	○	2.7	0.08	1×10^{16}	0.0002

注: 樹脂使用量は、すべて90重量部。
溶剤使用量は、すべて80重量部。

【0045】比較例1

熱架橋剤を配合しない以外、実施例1と同様の方法により耐溶剤テストを行ったところ、アセトン、N、N-ジメチルホルムアミドではクラックが発生し、キシレンには溶解してしまった。

【0046】比較例2

参考例3で原料として用いたエチレンとMTDとのランダム付加共重合体(エチレン組成50%、ガラス転移温度141°C、数平均分子量30,000(ポリスチレン換算))を20重量部とα、α'-ビス(1-ブチルペーパーオキシマーイソプロピル)ベンゼン1重量部、ジアリルフターレート1重量部をキシレン60重量部に溶解し、架橋性環状オレフィン樹脂溶液を得た。これをスピンドル法にてシリコンエハーアー上に厚さ10μmとなるように塗布し、オーブン中室温下にて200°C、3時間加熱キューを行った。このようにして得られた架橋体をアセトン、イソプロパノール、キシレン、N、N-ジメチ

ルホルムアミド、50%NaOH水溶液、濃塩酸の各々に、それぞれ1分間浸して表面を観察したところ、アセトンとN、N-ジメチルホルムアミドではクラックが発生し、キシレンで若干膨潤が認められた。

【0047】以上のことから、(B)架橋剤として熱架橋剤を用いた本発明の樹脂組成物は、耐溶性、耐溶剤性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性に優れていることが判る。

【0048】実施例10

参考例-1で得た無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂a 30重量部と2,6-ビ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサン1、9重量部をキシレン100重量部に溶解した後、孔径0.22mmのミリポアフィルターで通過してネガ型感光性樹脂組成物溶液を得た。この溶液をスピナーを使用して、シリコンエハーアー上に塗布したのち、80°Cで40秒間ブリーフークして膜厚5μmの塗膜を得た。凸版印刷(株)製のテス

トパターンを用いて365 nmでの光強度が5 mW/cm²の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサンを用いて現像したところ、5 μmのパターンを解像しうることがわかった。その後、オーブン中窓蓋下にて250°C、3時間加熱しキュアを行った。このパターンを窓蓋下にて300°Cで1時間加熱したが、パターンのだれ、膜破れなどは見られなかつた。また、物性を測定した結果、吸水率は0.0.2%、1 MHz²での誘電率は2.3であった。ゴバン目テストによる密着性の評価は100/100で十分な密着性であった。また、得られた架橋複合化物の吸水率は0.0.6%、絶縁抵抗は $3 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、1 MHz²での誘電率と誘電正接はそれぞれ2.5と0.0006であった。

【0049】实施例11

た。また、得られた架橋硬化物の吸水率は0.06%、絶縁抵抗は $2 \times 10^{16} \Omega / \text{cm}$ 、1 MHzでの誘電率と誘電正接はそれぞれ2.5と0.0007であった。

099591 審旅例1.2

実施例10で用いた感光性樹脂組成物溶液を、スピナーを使用してシリコンウエハー上に塗布した後、80°Cで90分間プレーベークして膜厚1.5 μmの膜を得た。これに、ピアホール形成用のテストパターンマスクを用いて365 nmでの光強度が5 mW/cm²の紫外線を3 10 10秒間照射した後、シクロヘキサンを用いて現像し、2.0 μm径のピアホールを形成した。その後、オーブン中窒素下で250°C、3時間加熱キューを行った。次に、この表面に全面銅メキキを行い、膜厚5 μmの銅層を形成した後、レジストを塗布し、絶縁バリア用のマスクを用いて露光後、現像を行った。これを過硫酸アンモニウム水溶液に浸して、銅のエッチングを行いレジストを剥離し、銅配線を形成した。これに再び前述等同じ感光性樹脂溶液を塗布し、同様の操作を繰り返して、絶縁層2層、配線層2層の回路基板モデルを作成した。このモデルの作成に当たっては、使用した各種の溶剤や、樹脂の重ね塗り等でクラック発生などの問題は全くなかった。また、回路基板は300°Cのハンダを1分間接触させても、銅配線のフクレ・ハガレなどの異常は認められなかった。

【0051】实施例1 3~18

樹脂（A）と光架橋剤（B）を表1に示すものにかえた以外は、実施例10と同様の処理を行い（実施例13、15～18）、または実施例11と同様の処理を行い（実施例14）、パターンを形成させ、各特性を調べた。結果を表2に示す。

[9952]

【卷2】

注：樹脂使用量は、すべて30重量部。
接着剤使用量は、すべて80重量部。

[0053] 比較例-3

6-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンを公

50 知の方法にて開環重合し、環状オレフィン系開環重合体を得た（ガラス転移温度160℃、数平均分子量約2,000）。この重合体30重量部と2,6-ビス

(4' アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサン-1, 5重巻部をキシレン80重巻部中に溶解した後、孔径0.22μmのミリポアフィルターで通過してネガ型感光性樹脂組成物を得た。この溶液をスピナーを使用してシリコンウエハー上に塗布したのち、80°Cで90秒間ブリベーカーして膜厚5μmの塗膜を得た。凸版印刷（株）製のテストパターンを用いて365nmでの光強度が5mW/cm²の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサンを用いて現像したところ5μmのパターン

を解像しうることがわかった。その後、オープン中窓下にて250°C、3時間加熱しキューラーを行った。このパターンを窓下にて300°Cで1時間加熱したところ、膜城りが観察された。

【0054】以上のことから、(B) 架橋剤として光架橋剤を用いた本発明の樹脂組成物は、解像性、耐熱性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性に優れていることが判る。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J	3/28	C E S		
C 0 8 L	45/00	L K B		
G 0 3 F	7/004	5 0 3		
	7/038	5 0 5		
H 0 1 L	21/312	A		
H 0 5 K	3/28	D		